

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 05.70.Np, 61.72.Bb, 61.72.jd, 66.30.Dn, 66.30.Ny

Модель реакционной диффузии в бинарной системе, учитывающая действие источников и стоков вакансий в материнских фазах

С. В. Корниенко

*Черкасский национальный университет им. Богдана Хмельницкого,
бульв. Шевченко, 81,
18031 Черкассы, Украина*

Рассмотрено и проанализировано влияние источников и стоков вакансий в объёмах материнских фаз на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе при наличии в ней неравновесных вакансий. Показано, что в диффузионной системе рост толщины фазы происходит с большей скоростью в том случае, когда источники и стоки вакансий действуют не только на межфазных границах, но и в объёмах материнских фаз.

Розглянуто і проаналізовано вплив джерел і стоків вакансій в об'ємах материнських фаз на кінетику реакційної дифузії у бінарній системі за наявності нерівноважних вакансій. Показано, що у дифузійній системі ріст товщини фази відбувається з більшою швидкістю, коли джерела та стоки вакансій діють не лише на міжфазних межах, але і в об'ємах материнських фаз.

Influence of sources and sinks of vacancies in bulks of the parent phases on the kinetics of reaction diffusion in binary system containing the nonequilibrium vacancies is considered and analysed. As shown, in diffusion system, growth of a phase thickness occurs with a greater velocity, when sources and sinks of vacancies act not only on interphase boundaries, but also in bulks of parent phases.

Ключевые слова: реакционная диффузия, неравновесные вакансии, источники/стоки вакансий, бинарная система.

(Получено 14 июня 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Рост новой фазы при реакционной диффузии, как свидетельствуют многочисленные эксперименты, в большинстве случаев происходит в соответствии с параболическим законом ($\Delta x \propto \sqrt{t}$) [1–3]. Но не-

редко, особенно на начальной стадии этого процесса, зависимость толщины фазы от времени описывается линейным законом ($\Delta x \propto t$) [4–8]. Наличие линейной стадии обычно объясняют реакцией на межфазной границе [9–11]. Альтернативный подход был предложен в работах А. М. Гусака, в которых показано, что линейная стадия роста может быть обусловлена конечной скоростью релаксации неравновесных вакансий у этих границ [12, 13]. Эта ситуация может возникнуть в результате значительного вакансионного потока, обусловленного существенной разницей парциальных коэффициентов диффузии компонентов. Экспериментальным подтверждением этого может служить возникновение и рост пор на межфазной границе в фазе, которая растёт [14, 15]. Однако при реакционной диффузии порообразования наблюдают и за пределами новой фазы, а это уже может свидетельствовать о том, что стоки/источники вакансий действуют также и в объёме материнских фаз диффузионной пары.

Целью данной работы является исследование влияния источников и стоков вакансий в объёме материнских фаз на кинетику реакционной диффузии.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В качестве модельной системы будем рассматривать бинарную диффузионную пару, состоящую из чистых, слаборастворимых (или взаимно нерастворимых) компонентов A и B , которые согласно диаграмме состояний (для температуры, при которой осуществляется отжиг данной пары $A-B$) образуют одну промежуточную фазу — α . Это предположение позволяет рассматривать потоки вещества только в промежуточной фазе.

При изотермическом отжиге такой диффузионной пары на границе $A-B$ растёт в виде сплошного слоя промежуточная фаза α . Пусть, компонент A диффузионно подвижнее компонента B ($D_A > D_B$), тогда результирующий поток вещества в системе отсчёта кристаллической решётки будет направлен по оси OX , а результирующий поток вакансий — в противоположную сторону (рис. 1).

В нашей модели будем описывать процесс роста промежуточной фазы α , начиная с того момента, когда она уже имеет вид сплошного слоя толщиной $\Delta x_{кр}$ (стадии зародышеобразования и роста зародышей не рассматриваются).

Запишем уравнение для скорости роста толщины фазы α

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{1}{c_A c_B} \Omega J_A, \quad (1)$$

где J_A — поток в лабораторной системе отсчёта компонента A в фазе α ; c_A , c_B — относительная концентрация компонентов A , B (среднее

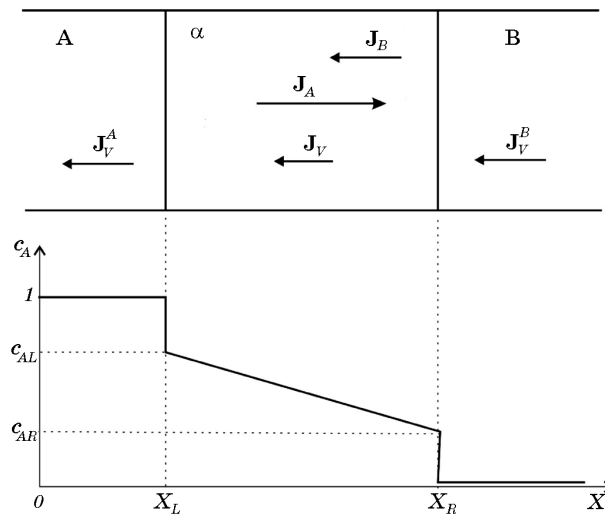


Рис. 1. На границе между *A* и *B* растёт фаза α в виде сплошного слоя. Концентрационный профиль компонента *A* в фазе α .

значение) в фазе α , соответственно; Δx — ширина фазы α ; Ω — объём, который приходится на один атом.

Будем рассматривать случай, когда в системе существуют неравновесные вакансии. При этом условии выражение для потока компонента *A* будет иметь вид:

$$\Omega J_A = -\tilde{D} \frac{\partial c_A}{\partial x} + \frac{(\tilde{D} - D_{NG})D_V}{(D_A - D_B)} \frac{\partial c_V}{\partial x}, \quad (2)$$

где D_A, D_B — парциальные коэффициенты диффузии компонентов *A* и *B* в фазе α ; D_V — коэффициент диффузии вакансий в фазе α ; коэффициент взаимной диффузии по Даркену — $\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$; D_{NG} — коэффициент диффузии Назарова–Гурова ($D_{NG} = \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)}$).

Пусть фаза α имеет узкую область концентрационной гомогенности $\frac{\partial c_A}{\partial x} \approx \frac{\Delta c}{\Delta x}$, $\frac{\partial c_B}{\partial x} = -\frac{\partial c_A}{\partial x} \approx -\frac{\Delta c}{\Delta x}$, где Δx — ширина фазы α , Δc — концентрационный интервал гомогенности фазы α по компоненту *A* ($\Delta c = c_{AR} - c_{AL}$, где c_{AR}, c_{AL} — концентрация компонента *A* на левой и правой границе в фазе α).

Сделаем, так же линейное приближение для распределения вакансий в фазе α $\frac{\partial c_V}{\partial x} \approx \frac{c_{VR} - c_{VL}}{\Delta x}$ (c_{VR}, c_{VL} — концентрация вакансий

на левой и правой границах в фазе α). Разница концентраций вакансий на левой и правой границах фазы α ($c_{VR} - c_{VL}$) изменяется со временем в течение всего диффузионного процесса. Выразим её через другие параметры системы.

Запишем уравнение баланса для вакансий на межфазных границах, в условиях квазистационарности ($\partial c_V / \partial t = 0$):

$$\begin{aligned} L: \quad 0 &= \frac{\Omega j_V^A|_{X_L}}{\delta} - \frac{\Omega j_V^\alpha|_{X_L}}{\delta} + \frac{c_V^{eq} - c_{VL}}{\tau_V}, \\ R: \quad 0 &= \frac{\Omega j_V^\alpha|_{X_R}}{\delta} - \frac{\Omega j_V^B|_{X_R}}{\delta} + \frac{c_V^{eq} - c_{VR}}{\tau_V}, \end{aligned} \quad (3)$$

где τ_V — время релаксации вакансий на границах; δ — ширина границы (область фазы α , для которой записывается закон сохранения вакансий); c_V^{eq} — равновесная концентрация вакансий в системе; c_{VL} , c_{VR} — концентрация вакансий на левой и правой границах фазы α ; j_V^A , j_V^B , j_V^α — поток вакансий в системе отсчёта кристаллической решётки в фазах A , B и α соответственно.

Запишем выражения для потоков вакансий, которые входят в систему (3).

Поток вакансий в фазе α с учётом выше упомянутых линейных приближений для градиентов компонента и вакансий имеет вид:

$$\Omega j_V^\alpha = (D_A - D_B) \frac{\Delta c_A}{\Delta x} - D_V \frac{c_{VR} - c_{VL}}{\Delta x}. \quad (4)$$

Существование потока j_V^B означает, что в объёме фазы B действуют источники и стоки вакансий, поэтому уравнение для потока вакансий в фазе B , учитывая, что в ней существует только градиент концентрации вакансий, будет иметь следующий вид:

$$\Omega j_V^B = -D_V^B \frac{\partial c_V^B}{\partial x}, \quad (5)$$

где D_V^B — коэффициент диффузии вакансий в фазе B , c_V^B — концентрация вакансий в фазе B .

Для того чтобы найти градиент концентрации вакансий в фазе B возле межфазной границы, запишем уравнение баланса для вакансий в её объёме:

$$\frac{\partial c_V^B}{\partial t} = -\frac{\partial(\Omega j_V^B)}{\partial x} + \frac{c_V^{eq} - c_V^B}{\tau_V^B}, \quad (6)$$

где τ_V^B — время релаксации вакансий в фазе B .

Введём следующее обозначение: $V = c_V^B - c_V^{eq}$; тогда $\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial c_V^B}{\partial x}$,
 $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c_V^B}{\partial x^2}$.

При условии квазистационарности $\partial c_V^B / \partial t = 0$ и, учитывая уравнение (5), получим из (6) следующее уравнение:

$$\frac{V}{\tau_V^B} = D_V^B \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}. \quad (7)$$

Решением уравнения (7) будет функция такого вида:

$$V = Ne^{\frac{x}{L_V^B}} + Me^{-\frac{x}{L_V^B}} \quad (8)$$

($L_V^B = \sqrt{D_V^B \tau_V^B}$ — характерная длина для вакансий в объёме фазы B).

Для того чтобы найти коэффициенты N и M применим к (8) следующие граничные условия:

- а) на межфазной границе αB (см. рис. 1 $x = X_R$), положим, что отклонение концентрации вакансий от равновесного значения равно $V = c_{VL} - c_V^{eq}$;
- б) в глубине фазы B ($x \Rightarrow \infty$) будем считать, что концентрация вакансий является равновесной, и поэтому $V = 0$.

При этих граничных условиях получаем: $N = 0$, $M = (c_{VR} - c_V^{eq})e^{\frac{x_R}{L_V^B}}$.
 Таким образом

$$V = (c_{VR} - c_V^{eq}) \exp\left(-\frac{x - x_R}{L_V^B}\right). \quad (9)$$

Запишем уравнение для потока вакансий в фазе B на границе с фазой α , используя выражение (9):

$$\Omega j_V^B \Big|_{x_R} = D_V^B \frac{(c_{VR} - c_V^{eq})}{L_V^B}. \quad (10)$$

Используя аналогичный подход и рассуждения для фазы A , найдём выражение для потока вакансий в ней на межфазной границе $A\alpha$:

$$\Omega j_V^A \Big|_{x_L} = -D_V^A \frac{(c_{VL} - c_V^{eq})}{L_V^A}, \quad (11)$$

где D_V^A — коэффициент диффузии вакансий в фазе A , τ_V^A — время

релаксации вакансий в фазе A , $L_V^A = \sqrt{D_V^A \tau_V^A}$ — характерная длина для вакансий в объёме фазы A .

Подставив в систему уравнений (3) выражения для потоков j_V (4), j_V^B (10), j_V^A (11), получим соотношение для разницы концентраций вакансий на левой и правой границах фазы α :

$$(c_{VR} - c_{VL}) = \frac{d(e + f) - g(a + b)}{(be - fa)}, \quad (12)$$

где

$$a = \frac{D_V}{\Delta x} + \frac{D_V^A}{L_V^A} + \frac{\delta}{\tau_V}, \quad b = -\frac{D_V}{\Delta x}, \quad d = \left(\frac{D_V^A}{L_V^A} c_V^{eq} + \frac{\delta}{\tau_V} c_V^{eq} - (D_A - D_B) \frac{\Delta c}{\Delta x} \right),$$

$$f = -\left(\frac{D_V}{\Delta x} + \frac{D_V^A}{L_V^A} + \frac{\delta}{\tau_V} \right), \quad e = \frac{D_V}{\Delta x},$$

$$g = -\left(\frac{D_V^A}{L_V^A} c_V^{eq} + \frac{\delta}{\tau_V} c_V^{eq} + (D_A - D_B) \frac{\Delta c}{\Delta x} \right).$$

Используя выражения для потока J_A (2) и разницы концентраций вакансий на границах фазы α (12), получим, решая уравнение (1), соотношение, которое характеризует зависимость ширины новой фазы от времени диффузионного процесса.

3. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СКОРОСТИ РОСТА ТОЛЩИНЫ ФАЗЫ α

Чтобы упростить уравнение для скорости роста толщины фазы α положим, что диффузионная подвижность вакансий одинакова в различных фазах ($D_V = D_V^A = D_V^B$). Будем также считать, что источники/стоки вакансий в материнских фазах A и B имеют одинаковое время релаксации $\tau_V^A = \tau_V^B$, а с учётом предыдущего допущения получаем: $L_V^A = L_V^B$. Для последующего анализа введём характерную длину для вакансий в фазе α : $L_V = \sqrt{D_V \tau_V}$. С учётом всех вышеуказанных допущений получаем следующее уравнение:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -\frac{1}{c_A c_B} \tilde{D} \frac{\Delta c}{\Delta x} \frac{(\Delta x + L_1)}{(\Delta x + L_2)}, \quad (13)$$

где

$$L_1 = 2 \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{L_V^2 L_V^A}{(L_V^2 + \delta L_V^A)}, \quad L_2 = 2 \frac{L_V^2 L_V^A}{(L_V^2 + \delta L_V^A)}.$$

1. Рассмотрим случай, когда мощность источников/стоков вакансий в материнских фазах существенно меньше, чем мощность источников/стоков вакансий на межфазных границах в фазе α , что соответствует условию $\tau_V^A \gg \tau_V$, а поэтому $L_V^A \delta \gg L_V^2$. Уравнение (13) можно представить в следующем виде:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = - \frac{\tilde{D} \Delta c (1 + l_1 / \Delta x)}{c_A c_B (\Delta x + l_2)}, \quad (14)$$

где $l_1 = 2 \frac{L_V^2}{\delta} \frac{D_{NG}}{\tilde{D}}$, $l_2 = 2 \frac{L_V^2}{\delta}$.

Полученное уравнение для скорости роста фазы α (14), соответствует модели реакционной диффузии описанной в работах [4, 5]. Такая модель даёт три стадии роста фазы.

Если $\Delta x \ll l_1$, то получается следующая зависимость ширины фазы α от времени:

$$\Delta x = \sqrt{- \frac{2 D_{NG} \Delta c}{c_A c_B} t} + \Delta x_0. \quad (15)$$

Такое решение уравнения (14) получается при условии, что рост фазы α начинается со слоя шириной Δx_0 .

Если $l_1 \ll \Delta x \ll l_2$, то получается линейная зависимость ширины фазы α от времени

$$\Delta x = - \frac{\tilde{D} \Delta c}{l_2 c_A c_B} t + \Delta x_0. \quad (16)$$

При условии $\Delta x \gg l_2$ получается следующий результат

$$\Delta x = \sqrt{- \frac{2 \tilde{D} \Delta c}{c_A c_B} t} + \Delta x_0. \quad (17)$$

Уравнение (17) соответствует параболическому режиму роста фазы α для случая равновесной концентрации вакансий в системе.

2. Мощность источников/стоков вакансий в материнских фазах существенно больше мощности источников/стоков вакансий на межфазных границах в фазе α , поэтому $\tau_V^A \ll \tau_V$ и $L_V^A \delta \ll L_V^2$. При этих условиях уравнение для скорости роста ширины фазы α (13) принимает вид, подобный предыдущему случаю, но с другими константами

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = - \frac{\tilde{D} \Delta c (1 + m_1 / \Delta x)}{c_A c_B (\Delta x + m_2)}, \quad (18)$$

где $m_1 = 2L_V^A \frac{D_{NG}}{\bar{D}}$, $m_2 = 2L_V^A$.

Анализируя уравнение (18), получаем также три режима роста фазы α .

Если $\Delta x \ll m_1$ (рост фазы начинается из слоя толщиной Δx_0):

$$\Delta x = \sqrt{-\frac{2D_{NG}\Delta c}{c_A c_B}} \sqrt{t} + \Delta x_0. \quad (19)$$

Если $m_1 \ll \Delta x \ll m_2$, то выходит линейная зависимость ширины фазы α от времени:

$$\Delta x = -\frac{\tilde{D}\Delta c}{l_2 c_A c_B} t + \Delta x_0. \quad (20)$$

В случае $\Delta x \gg m_2$ получается параболический режим роста фазы, который соответствует равновесной концентрации вакансий в системе

$$\Delta x = \sqrt{-\frac{2\tilde{D}\Delta c}{c_A c_B}} \sqrt{t} + \Delta x_0. \quad (21)$$

При всем качественном подобии результатов для рассмотренных случаев 1 и 2 между ними есть и существенное различие. Следует оно из сравнения значений констант, входящих в уравнения (14) и (18). Если принять характерную релаксационную длину для вакансий $L_V \approx 10^{-6}$ м и ширину межфазной границы $\delta \approx 5 \cdot 10^{-10}$ м, то $l_1/m_1 = l_2/m_2 = 10^4$. Таким образом, переход системы в режим параболического роста фазы α , который соответствует равновесной концентрации вакансий в системе, происходит в случае 2 при значительно меньшей толщине фазы α , чем для случая 1, а поэтому и раньше по времени.

Значительным уже будет и интервал для ширины фазы α (Δx), при котором реализуется режим линейного её роста. Следовательно, для диффузионной системы с большой мощностью источников/стоков вакансий в материнских фазах A, B и малой на межфазных границах ($\tau_V^A \ll \tau_V$; случай 2) вероятность наблюдения линейной стадии роста фазы α меньше, чем у систем, для которых будет выполняться условие $\tau_V^A \gg \tau_V$ (случай 1).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

При исследовании кинетики реакционной диффузии в бинарной системе было проведено сравнение результатов численного реше-

ния уравнения скорости роста толщины промежуточной фазы α для различных моделей этого процесса:

– модель № 1 — в диффузионной системе с неравновесными вакансиями, источники/стоки вакансий действуют не только на межфазных границах, но и в объёмах материнских фаз (исследуемая модель);

– модель № 2 — в диффузионной системе концентрация вакансий является равновесной;

– модель № 3 — в диффузионной системе есть неравновесные вакансии, но источники/стоки вакансий действуют только на межфазных границах (в материнских фазах A и B источники/стоки вакансий отсутствуют).

Параметры системы, при которых проводилось моделирование:

$c_A = 0,7$ — относительная концентрация атомов сорта A в фазе α (среднее значение);

$\Delta c = 0,01$ — концентрационный интервал гомогенности фазы α по компоненту A ;

$D_A = 1 \cdot 10^{-13}$ м²/с — парциальный коэффициент диффузии компонента A в фазе α ;

$D_B = 1 \cdot 10^{-14}$ м²/с — парциальный коэффициент диффузии компонента B в фазе α ;

$D_V = 1 \cdot 10^{-10}$ м²/с — коэффициент диффузии вакансий в фазе α ;

$D_V^A = 1 \cdot 10^{-10}$ м²/с — коэффициент диффузии вакансий в фазе A ;

$D_V^B = 1 \cdot 10^{-10}$ м²/с — коэффициент диффузии вакансий в фазе B ;

$\tau_V = 0,01$ с — время релаксации вакансий на межфазных границах;

$\tau_V^A = 0,01$ с — время релаксации вакансий в объёме фазы A ;

$\tau_V^B = 0,01$ с — время релаксации вакансий в объёме фазы B ;

$\delta = 5 \cdot 10^{-10}$ м — ширина межфазной границы;

$\Delta x_0 = 1 \cdot 10^{-8}$ м — начальная ширина фазы α .

Результаты численного моделирования показали, что для системы с неравновесными вакансиями, в которой источники/стоки вакансий действуют, как на межфазных границах, так и в объёмах материнских фаз (модель № 1), промежуточная фаза α растёт быстрее, чем в случае, когда такие источники/стоки действуют лишь на межфазных границах (модель № 3), но медленнее, чем для системы с равновесной концентрацией вакансий (модель № 2) (рис. 2).

Такой результат можно объяснить тем, что наличие источников/стоков вакансий в объёмах материнских фаз A и B приводит к более быстрому уменьшению градиента концентрации неравновесных вакансий, который существует в фазе α и приводит к замедлению её роста (рис. 3).

Расчёты показывают также, что чем больше различие в диффузионной подвижности компонентов системы $n = D_A/D_B$ (для нашей модели $n > 1$), тем сильнее отличается кинетика роста фазы для разных моделей этого процесса (рис. 4).

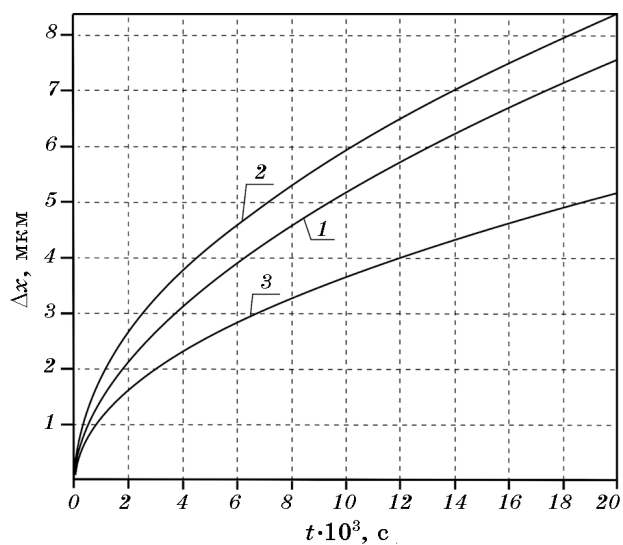


Рис. 2. Зависимость от времени ширины фазы α . 1 — график для модели № 1; 2 — график для модели № 2; 3 — график для модели № 3.

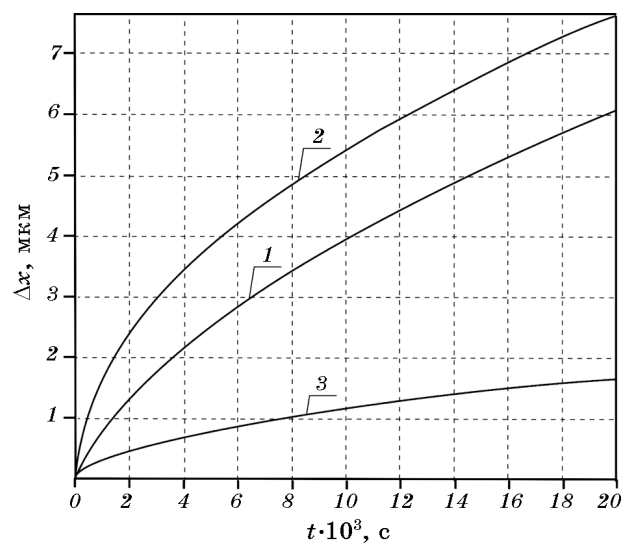


Рис. 3. Зависимость от времени ширины фазы α . 1 — график для модели № 1; 2 — график для модели № 2; 3 — график для модели № 3. ($D_A = 1 \cdot 10^{-13}$ м²/с, $D_B = 1 \cdot 10^{-15}$ м²/с)

5. ВЫВОДЫ

1. Рассмотрение мощности источников/стоков вакансий, как ко-

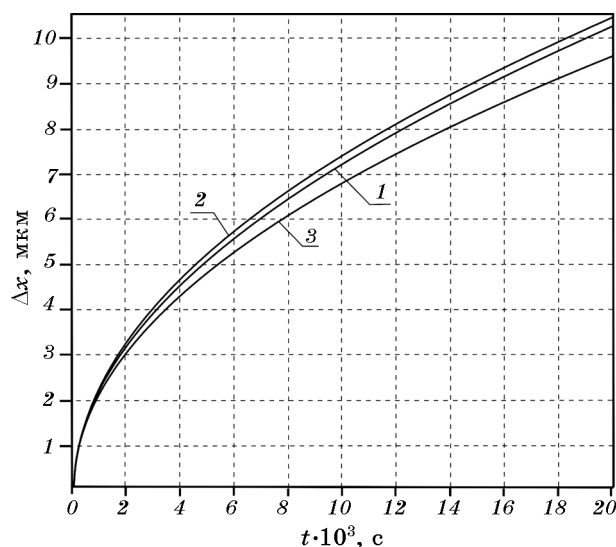


Рис. 4. Зависимость от времени ширины фазы α . 1 — график для модели № 1; 2 — график для модели № 2; 3 — график для модели № 3. ($D_A = 1 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_B = 4 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$)

нечной величины, при построении модели реакционной диффузии может существенно повлиять на кинетику этого процесса, особенно на его начальных стадиях.

2. Учёт в модели реакционной диффузии действия источников/стоков вакансий не только на межфазных границах, но и в объёме материнских фаз приводит к возрастанию скорости роста ширины новой фазы.

3. Чем больше отличаются коэффициенты диффузии компонентов системы, тем сильнее отличаются и графики, выражающие зависимость ширины новой фазы от времени, полученные при помощи разных моделей процесса реакционной диффузии. Поэтому учёт неравновесных вакансий при моделировании реакционной диффузии особенно важен для систем, компоненты которых имеют значительное различие в диффузионной подвижности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (проект № Ф40.7/040).

Автор выражает благодарность профессору А. М. Гусаку за помощь, оказанную при построении модели реакционной диффузии и анализе полученных результатов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Пинес, *Очерки по металлофизике* (Харьков: ХГУ: 1961).
2. Я. Е. Гегузин, *Диффузионная зона* (Москва: Наука: 1979).
3. U. Gösele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**: 3252 (1982).
4. А. М. Гусак, *Металлофизика*, **14**, № 9: 3 (1992).
5. А. М. Gusak, *Mater. Sci. Forum*, **155–156**: 55 (1994).
6. F. J. J. Van Loo, *Prog. Solid State Chem.*, **20**: 47 (1990).
7. G. A. Lopez, S. Sommadossi, P. Zeiba et al., *Mater. Chem. Phys.*, **78**: 459 (2002).
8. Xiao Ren, Guoging Chen et al., *J. Wuhan University of Science and Technology*, **24**, No. 5: 787 (2009).
9. K. Osamura, S. Ochiai et al., *J. Mater. Sci.*, **21**: 1509 (1986).
10. S. B. Jung, Y. Minamino, T. Yamane et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**: 1684 (1993).
11. Y. Muranishi and M. Kajihara, *Mater. Sci. Eng. A*, **404**: 33 (2005).
12. T. Hayase and M. Kajihara, *Mater. Sci. Eng. A*, **433**: 83 (2006).
13. K. Mikami and M. Kajihara, *J. Mater. Sci.*, **42**: 8179 (2007).
14. L. Xu, J. H. L. Pang, and F. Che, *J. Electron. Mater.*, **37**, No. 6: 880 (2008).
15. F. Gao, H. Nishikawa, and T. Takemoto, *J. Electron. Mater.*, **37**, No. 1: 45 (2008).